

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-089397

(43)Date of publication of application : 27.05.1983

(51)Int.Cl.

B41M 5/18

(21)Application number : 56-186608

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 20.11.1981

(72)Inventor : WATANABE TOSHIYUKI
HANAI SHUJI
ONO HATSUO

(54) HEAT-SENSITIVE RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To insolubilize a heat-sensitive recording sheet in water by using a combination of a diisobutylene-maleic anhydride copolymer or its water-soluble salt and carboxymethyl cellulose or methyl cellulose as a binder for a heat-sensitive coloring layer and a supporter.

CONSTITUTION: In a heat-sensitive coloring layer containing as main components a coloring agent, a developer and a binder, as a binder for the supporter, a combination of 1pt.wt. methyl cellulose or carboxymethyl cellulose and 1W 20pts.wt. a diisobutylene-maleic anhydride copolymer or its water-soluble salt (e.g., ammonium salt) is used. For example, the ammonium salt of an aqueous solution of diisobutylene-maleic anhydride copolymer and an aqueous solution of methyl cellulose are mixed in a heat-sensitive coloring liquid, and the mixture is uniformly coated on the supporter. Thus, water-proofness and dispersivity are raised and excellently uniform and durable film can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

- got translation
- check library for species claimed!!

DERWENT-ACC-NO: 1983-702598
DERWENT-WEEK: 198327
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Heat-sensitive recording sheet - has
colour-forming layer contg. colour
former, developer and, e.g.,
di:isobutylene!-di:isobutylene!-maleic anhydride!
copolymer as binder

PATENT-ASSIGNEE: RICOH KK[RICO]

PRIORITY-DATA: 1981JP-0186608 (November 20, 1981)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 58089397 A	May 27, 1983	N/A
004	N/A	

INT-CL_(IPC): B41M005/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP58089397A

BASIC-ABSTRACT: Heat-sensitive recording sheet comprises
support and (A) a
heat-sensitive colour-forming layer which contains (a)
heat-colour former, (b)
colour-developing agent and (c) binder as main
components. Binder (c) is (c1)
diisobutylene-maleic anhydride copolymer or (c2)
water-soluble salt and CMC or
methyl cellulose (MC).

Pref. binder (c2) is e.g., ammonium salt. The ratio of
(c1) or (c2) to MC or
CMC is 1-20:1 by wt.. (a) is e.g. lactone, lactam,
spiropyran, long-chain
aliphatic acid iron salt, etc.. (b) is e.g., organic or
inorganic acid, e.g.
naphthol, hydroquinone, active clay, silica, etc.. The
ratio of (a), (b) and
(c) are 5-10, 10-50 and 20-40 by wt..

The combination of (c1) or (c2) and MC or CMC not only
improves water
resistance and coating properties of the recording sheet

but also improves
colour-forming properties and strength of (A), and
prevents scumming on
matching with thermal head, etc., colour-formation by
pressurising, etc..

TITLE-TERMS:

HEAT SENSITIVE RECORD SHEET COLOUR FORMING LAYER CONTAIN
COLOUR FORMER DEVELOP
DI POLYISOBUTYLENE DI POLYISOBUTYLENE MALEIC
POLYANHYDRIDE COPOLYMER BIND

DERWENT-CLASS: A18 A89 G05 P75

CPI-CODES: A03-A04A; A04-F05; A04-G; A12-L05A; G06-A06;
G06-F08;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0037 0038 0218 0231 0278 1417 3198 3202 2001
2022 3251 2575 2718
2806 2809 2814

Multipunch Codes: 013 034 04- 040 041 046 053 075 104 105
106 155 157 231 24-
240 250 252 27& 477 52& 53& 532 533 535 537 56& 609 63&
658 659 720 724

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1983-062983

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1983-116578

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-89397

⑬ Int. Cl.³
B 41 M 5/18

識別記号
1 1 1

庁内整理番号
6906-2H

⑭ 公開 昭和58年(1983)5月27日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 感熱記録シート

⑯ 特 願 昭56-186608

⑰ 出 願 昭56(1981)11月20日

⑱ 発 明 者 渡辺利之
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑲ 発 明 者 花井修司
東京都大田区中馬込1丁目3番

6号株式会社リコー内

⑳ 発 明 者 小野初雄
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

㉑ 出 願 人 株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号

㉒ 代 理 人 弁理士 池浦敏明

明細書の浄書(内容に変更なし)
明 細 書

1. 発明の名称

感熱記録シート

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に熱発色剤、該発色剤の顕色剤及び結着剤を主成分とする感熱発色層を設けた感熱記録シートにおいて、結着剤として、ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体又はその水溶性塩とカルボキシルメチルセルロース又はメチルセルロースとの組合せを用いることを特徴とする感熱記録シート。

3. 発明の詳細な説明

本発明は感熱発色層中に熱色剤、顕色剤、及び結着剤を含む感熱記録シートの改良に関する。

熱ヘッド又は熱ペンで印字記録される一般の感熱記録シートは、紙、フィルム等の支持体上にラクトン、ラクタム、スピロピラン、有機金属塩等の熱発色剤、ビスフエノールA、ハイドロキノン等の顕色剤及び結着剤を主成分とする感熱発色層を設けたもので、支持体上にこれらの成分を含む

感熱発色層形成用の水溶液又は水性分散液を塗布乾燥して製造されている。この場合、結着剤としては、ポリビニルアルコール(特公昭45-14039号)、ヒドロキシエチルセルロース(特開昭48-17344号)、疎水性樹脂(特開昭49-79250号)、カルボキシル基含有水溶性樹脂(但し、耐水化剤としてホルムアルデヒド、グリオキサール、クロム明ばん、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂等を併用)(特開昭50-30539号)等の水溶性又は水分散性(エマルジョン型)のものが使用されている。しかし、これらの結着剤は水溶性のものは勿論、耐水化剤添加のものでも耐水性が劣るため記録シート又はその記録物が飲料水や雨などで濡れたりすると、前者の場合は発色性が阻害されて発色し難くなつたり、全く発色しなくなるし、後者の場合は印字した画像に流れやにじみが生じて画像が著しく不鮮明になつたり、判読困難になるという欠点がある。疎水性樹脂を使用したものは熱発色性の劣化、溶融カス付着等の欠点があり、また水溶性樹脂に耐水化剤を併用すると、感熱発

色層形成液中で架橋反応が起こり、液が凝集する上、通常の低温乾燥（100℃以上の高温乾燥では発色の恐れがあるので、感熱発色層の乾燥は通常100℃以下で行われる）では十分な耐水化効果が得られないという欠点があった。そこでこれらの欠点を解決するため、水溶性樹脂の耐水化剤について種々提案がなされている。例えば、特開昭49-36343号では1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が、特開昭49-32646号では1分子中に2個以上のエチレンイミン基を有する化合物が、また特開昭52-73047号では酸化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物が夫々開示されている。

しかし、これらの耐水化剤は感熱記録シートの発色性を阻害するため発色濃度を低下させるという欠点を有し、また塗工時、顔料等を含有させた場合、顔料等の分散性が悪く均一な塗膜が得られにくいという欠点を有している。特開昭54-80136号では、耐水性結着剤としてヒドロキシエチルセルロースとジイソブチレン-無水マレイ

ン酸共重合体の使用が開示されているが、この場合、塗工時に泡が発生しやすく、その泡によるハジキ、白斑点により均一な塗膜が得られにくいという欠点がある。

本発明の目的は従来の結着剤及び耐水化剤による上記の欠点を除去し、特に均一塗膜性及び耐水性に特に優れた感熱記録シートを提供することである。

即ち、本発明の感熱記録シートは、支持体上に熱発色剤、酸発色剤の顔色剤及び結着剤を主成分として感熱発色層を設けた感熱記録シートにおいて、結着剤として、ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体又はその水溶性塩とメチルセルロース又はカルボキシメチルセルロースとの組合せを用いたことを特徴とするものである。

本発明の感熱記録シートの感熱発色層において、結着剤として使用されるジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体又はその水性塩とメチルセルロース又はカルボキシメチルセルロースとからなる結着剤は、耐水化剤を必要とせず、単独で感熱記

録シートの耐水性、塗工性を著しく改良するばかりでなく、発色性、塗膜強度、熱ペン又は熱ヘッドとのマッチングによるカス発生の防止、圧力による発色の防止等に効果がある。なお、本発明の結着剤はアンモニウム塩等の水溶性塩の形で用いるのが好ましい。ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体又はその水溶性塩は、カルボキシメチルセルロース又はメチルセルロースの1重量部に対し1~20重量部である。

感熱発色層に使用されるその他の素材は従来と同じものでよい。即ち、熱発色剤としては、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、3,3-ビス（p-ジメチルフェニル）-6-アミノフタリド、3,3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-p-トルエンスルホンアミド、3-ジメチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジブチルアミル-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフル

オラン、3-ジメチルアミノ-7-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ベンジルアミノフルオラン、3-メチル-7-β-ナフトスピロピラン、ベンゾ-β-ナフトスピロピラン等のラクトン、ラクタム又はスピロピラン系染料；ステアリン酸第2鉄のような長鎖脂肪酸鉄塩；酢酸、ステアリン酸等のNi, Co, Ag塩等のような有機酸金属塩等が挙げられる。また顔色剤としては例えば4-ヒドロキシフェノキシド、4-ヒポブチルフェノール、4-ヒドロキシアセトフェノン、レゾルシン、α-ナフトール、β-ナフトール、チモール、カテコール、ヒドロキノン、ピロガロール、フロログルシン、フロログルシンカルボン酸、4,4'-bis-ブチリデンジフェノール、4,4'-isopropylidenedi-bis(2-ヒポブチルフェノール)、4-ヒポブチルカテコール、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ヒポブチルフェノール)、2,2'-ビス(4-オキシフェニル)プロパン、3,5-キシレノール等の有機酸性物質；スピロ

インダン、ハイドロキノン、エチレンチオ尿素等の還元性物質；活性白土、シリカ、ペントナイト等の無機酸性物質等がある。

本発明の感熱記録シートは通常の塗布法によって製造される。この場合、発色剤、顔色剤、結着剤の使用量は発色層重量に対し夫々5～10、10～50、20～40％程度が適当である。なお、発色層にはその他、白色顔料、澱粉、ワックス状物質等を加えることができる。

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

A 液；

クリスタルバイオレットラクトン	20 重量部
ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体 アンモニウム塩の20％水溶液	10 "
5％メチルセルロース水溶液	10 "
水	60 "

B 液；

ビスフェノール A	20 重量部
-----------	--------

次にこの感熱記録シートを熱ヘッドを内蔵したサーマルプリンターで印字記録したところ鮮明な青色画像が得られた。更にこの記録物を水中に1時間浸漬して耐水性テストを行つたところ、画像の脱落及び非画像部のべとつきもなく、また指先で30回往復摩擦しても発色層の脱落は認められなかつた。

実施例 2

実施例1の各液の5％メチルセルロース水溶液を2％カルボキシルメチルセルロース水溶液に代え、その他は全て同様に分散後、調製、塗布して塗工表面の均一性の優れた感熱記録材料を得て印字したところ、鮮明な青色画像が得られた。この記録物の耐水性も実施例1と同様すぐれていた。

比較例 1

実施例1のジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩(20％水溶液)の代わりにイソブチレン-無水マレイン酸共重合体アンモニウム塩を用いて実施例1と同様にして感熱記録材料を得た。

5％メチルセルロース水溶液	10 重量部
ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体 アンモニウム塩の20％水溶液	10 "
水	60 "

C 液；

N-ステアリルフェニルアミド	20 重量部
ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体 アンモニウム塩の20％水溶液	10 "
5％メチルセルロース水溶液	10 "
水	60 "

前記A液、B液、C液を夫々別々にボールミル中で24時間粉碎分散後、下記の割合で混合して感熱発色層形成液を調製した。

A 液	1 重量部
B 液	4 "
C 液	2 "

この液を上質紙(坪量50g/m²)の表面に乾燥時付着量が6g/m²となるように塗布して感熱発色層を形成せしめて本発明の均一塗工性の優れた感熱記録材料を得た。

比較例 2

実施例2の2％カルボキシルメチルセルロース水溶液の代わりにヒドロキシエチルセルロースを用いて実施例2と同様にして感熱記録材料を得た。以上のようにして得られた夫々の感熱記録シートの性状は次の表の通りであつた。なお、試験方法は以下の通りである。

均一塗工性：サンプルを150℃のオーブンで完全発色させ、黒ベタ評価する。

○：白いハジキ(斑点)なし、△：1mm以下の白いハジキが10個/A-4以内、

×：1mm以上の白いハジキがある(A-4中)。

耐水性：サンプルを水中に1時間浸漬後、取出し、指先で30回往復摩擦して表面の状態を観察評価する。○：変化なし、△：画像が少し脱落し、表面がべとつく、×：画像が殆んど脱落し、非画像部も脱落する。

熱発色性：加熱鉄片で2kg/cm²、1秒の条件でサンプルが発色開始する温度。

表 - 1

項目 サンプル	均一塗工性	耐水性	熱発色性
実施例 1	○	○	80℃
" 2	○	○	75℃
比較例 1	×	△	100℃
" 2	△	○	90℃

特許出願人 株式会社リコー
代理人弁理士 池 浦 敏 明

手 続 補 正 (方式)

昭和56年/2月/7日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第 186608号

2. 発明の名称

感熱記録シート

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住 所 東京都大田区中尾込1丁目3番6号
氏 名 (674) 株式会社リコー
代表者 大 権 武 士

4. 代 理 人

住 所 東京都品川区上大崎1丁目22番15号
マンション東目黒苑208号
氏 名 (7450) 弁理士 池 浦 敏 明
電話 (443) 4017番



5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正の対象

明細書全文

7. 補正の内容

別紙タイプ簿書明細書(内容に変更なし)の通り

